

(19)



(11)

EP 4 574 920 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
25.06.2025 Bulletin 2025/26

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C09K 11/02 ^(2006.01) **C09K 11/77** ^(2006.01)
C08K 3/36 ^(2006.01) **C08L 63/00** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **23219372.2**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(C-Sets disponibles)

(22) Date de dépôt: **21.12.2023**

C09K 11/025; C08K 3/36; C09K 11/7792 (Cont.)

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(72) Inventeurs:
• **FRANÇOIS, Nicolas**
2000 Neuchâtel (CH)
• **TERES, Nathalie**
2014 Bôle (CH)

(74) Mandataire: **ICB SA**
Faubourg de l'Hôpital, 3
2001 Neuchâtel (CH)

(71) Demandeur: **The Swatch Group Research and
Development Ltd**
2074 Marin (CH)

(54) **MATÉRIAU PHOTOLUMINESCENT PLUS PERFORMANT**

(57) L'invention concerne un matériau photoluminescent comportant en poids une matrice polymérique dans un pourcentage compris entre 19,99% et 54,99%, un composé photoluminescent dans un pourcentage compris entre 45% et 80%, de la silice poreuse dans un pourcentage compris entre 0,01% et 1% et optionnel-

lement un système de colorants et des additifs avec un pourcentage total pour le système de colorants et les additifs compris entre 0% et 15%.

Elle concerne également un article réalisé dans ou revêtu avec ce matériau photoluminescent.

EP 4 574 920 A1

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(Cont.)

C-Sets

C08K 3/36, C08L 63/00

Description

Domaine technique de l'invention

[0001] L'invention concerne un matériau photoluminescent dont la performance luminescence est améliorée.

Arrière-plan technologique

[0002] On connaît déjà les matériaux phosphorescents faits d'un mélange de matières transparentes ou translucides avec des pigments photoluminescents réalisés à partir d'oxydes minéraux dopés aux terres rares. On peut citer par exemple le mélange de borosilicates avec 50% d'aluminate de strontium dopés Europium, Dysprosium (Eu^{2+} , Dy^{3+} : SrAl_2O_4) ou le mélange de résines acryliques avec 50% d'aluminate de strontium dopés Europium, Dysprosium. La décroissance lumineuse de ces matériaux est d'abord exponentielle. Si on part d'une luminance de quelques dizaines de Cd/m^2 pour une matière mise dans l'obscurité après saturation en énergie lumineuse, la luminance au bout de 10 minutes dans l'obscurité sera inférieure à $1 \text{ Cd}/\text{m}^2$. La décroissance lumineuse tend ensuite lentement vers une asymptote à quelques mCd/m^2 expliquant que ces matériaux gardent une persistance lumineuse visible dans le noir jusqu'à 12 heures. La bonne lisibilité des instruments de plongée de manière passive fait appel à ces matériaux luminescents et les progrès en termes de performance lumineuse sont donc très attendus.

[0003] Le pigment phosphorescent étant sensible à l'humidité, il est aujourd'hui souhaitable pour réaliser les décors phosphorescents d'encapsuler les pigments dans une matière transparente et de réaliser ainsi un matériau photoluminescent. Pour des contraintes esthétiques, notamment la perception de jour, ces matériaux photoluminescents peuvent aussi être colorés à partir d'un système de coloration, mélange de pigments et d'additifs.

[0004] On réalise que les composés utilisés dans la matière photoluminescente, y compris les pigments colorants ont un effet d'extinction, dit quenching en anglais, des propriétés luminescentes, la luminance des matériaux phosphorescents étant le résultat d'une interaction physicochimique entre les divers composés du matériau photoluminescent.

Résumé de l'invention

[0005] L'invention consiste à développer une nouvelle formulation pour les matériaux photoluminescents permettant de limiter le « quenching » lié aux composés ajoutés dans la formulation.

[0006] A cet effet, il est proposé d'ajouter dans la formulation un dopant de type silice poreuse dérivée d'algues. La silice poreuse provient de squelettes de diatomées. Il s'agit de microalgues qui sont des organis-

mes unicellulaires à squelette de silice. En effet, selon les dernières recherches en biologie, la diatomée, algue monocellulaire qui compose le plancton, est constituée de nanocellules de silice très efficaces pour absorber la lumière du jour même dans les profondeurs sombres des océans afin de pouvoir effectuer leur photosynthèse de manière efficace.

[0007] Selon l'invention, l'ajout d'un pourcentage limité de silice poreuse, avec des teneurs inférieures ou égales au pourcent en masse, dans la matière photoluminescente permet d'améliorer significativement les propriétés de luminescence.

[0008] Plus précisément, l'invention se rapporte à un article réalisé dans un matériau photoluminescent comportant en poids une matrice polymérique dans un pourcentage compris entre 19,99% et 54,99%, un composé photoluminescent dans un pourcentage compris entre 45% et 80%, de la silice poreuse dans un pourcentage compris entre 0,01% et 1% et optionnellement un système de colorants et des additifs avec un pourcentage total pour le système de colorants et les additifs compris entre 0% et 15%.

Description détaillée de l'invention

[0009] L'invention concerne un matériau photoluminescent comportant de la silice poreuse. Elle concerne également un article revêtu ou réalisé avec ce matériau photoluminescent. L'article peut, à titre d'exemple, être un composant horloger. Il peut plus spécifiquement s'agir d'un composant d'habillage choisi parmi la liste non exhaustive comprenant une carrure, un fond, une lunette, une couronne, un poussoir, un maillon de bracelet, un bracelet, une boucle ardillon, un fermoir, un cadran, un rehaut, un disque de quantième, une aiguille et un index de cadran.

[0010] Le matériau photoluminescent comporte (est constitué de) une matrice polymérique, un composé photoluminescent, la silice poreuse, et éventuellement un système de colorants et des additifs.

[0011] Par rapport au poids total du matériau photoluminescent, la silice poreuse est présente dans un pourcentage en poids compris entre 0,01% et 1%, de préférence entre 0,07% et 0,3%, plus préférentiellement entre 0,09% et 0,2%. Il s'agit d'une silice poreuse provenant de squelettes de diatomées. Typiquement, le diamètre moyen des pores peut être de l'ordre de 500 nm. Eventuellement, il pourrait s'agir d'une silice poreuse synthétique. Pour une silice synthétique, les pores ont typiquement un diamètre moyen compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$. La matrice polymérique est présente dans un pourcentage en poids compris entre 19,99% et 54,99%, de préférence entre 29,93% et 49,93%, plus préférentiellement entre 29,91% et 49,91%. Il peut s'agir de tous les polymères transparents ou semi-transparentes dans le visible. A titre d'exemple, il peut s'agir d'un ou plusieurs des polymères suivants : des résines de la famille des acryliques, de la famille des polyamides, de

la famille des polyoléfines, de la famille des époxydes, de la famille des polyuréthanes, de la famille des élastomères fluorés et des silicones. Le composé photoluminescent est présent dans un pourcentage en poids compris entre 45% et 80%, de préférence entre 50% et 70%. Le composé luminescent peut être formé d'un pigment ou d'un pigment encapsulé dans une coque. Le pigment est de préférence un dérivé d'aluminate alcalino-terreux dopé aux terres rares. Plus spécifiquement, le pigment peut être de l'aluminate de strontium dopés Europium, Dysprosium avec la formule $\text{Sr}(x)\text{Al}(y)\text{O}(z) : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. En particulier, il peut s'agir du $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ou encore du $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, éventuellement tous deux présents dans le composé photoluminescent. Avantagusement, les pigments peuvent présenter différentes granulométries pour permettre une répartition optimale dans le volume des pigments et éviter les espaces libres. La présence de différentes granulométries dans le volume permet également de cumuler des petites particules formant des pièges de faible profondeur en surface responsables d'une intensité lumineuse importante sur les temps courts avec des grosses particules formant des pièges plus profonds responsables de la rémanence lumineuse sur les temps longs. A titre d'exemple, les pigments peuvent présenter une première plage granulométrique centrée sur un diamètre D1 compris entre 500 nm et 10 μm , idéalement entre 500 nm et 5 μm et une deuxième plage granulométrique centrée sur un diamètre D2 compris entre 10 μm et 500 μm , idéalement entre 10 μm et 20 μm avec une mesure de la granulométrie réalisée par analyse granulométrique laser ISO 13320 :2020, éventuellement complétée par une analyse MEB d'imagerie par électrons secondaires. Il est à noter qu'il est possible de réaliser plus de deux fractions granulométriques par tamisage et de les combiner ensuite. Par exemple, il est possible d'avoir une première fraction entre 500 nm et 5 μm dans un pourcentage en poids de 20%, une deuxième fraction entre 5 μm et 20 μm dans un pourcentage en poids de 60% et une troisième fraction entre 20 μm et 50 μm dans un pourcentage en poids de 20%.

[0012] Les pigments peuvent éventuellement être encapsulés dans une coque transparente organique ou minérale. La coque organique peut typiquement être choisie parmi les polymères cités pour la matrice polymérique. Pour une coque minérale, il pourrait par exemple s'agir d'une coque en silice (SiO_2) obtenue par exemple via un procédé sol-gel. Toujours à titre d'exemple, on peut citer d'autres coques minérales telles que l'oxyde de zirconium (ZrO_2), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), etc. Le matériau photoluminescent comporte optionnellement dans un pourcentage compris 0% et 15%, de préférence entre 0% et 5%, un système de colorants et des additifs. Le système de colorants comporte préférentiellement des colorants organiques qui n'absorbent pas dans les plages de longueur d'onde d'émission du pigment photoluminescent. Il peut s'agir de pigments ou de colorants

fluorescents dont l'absorption est plutôt dans les UVs et l'émission dans le spectre visible. Par exemple, il peut s'agir de pigments ou colorant fluorescents organiques comme ceux de la marque Radiant ou Aralon®. Il peut également s'agir de pigments ou de colorants translucides absorbant peu dans les longueurs d'onde d'émission du pigment phosphorescent. Par exemple, il peut s'agir de pigments ou colorants translucides de la marque Clariant. D'autres additifs tels que des pigments à effet métallisé et nacré, des additifs anti-UVs pour protéger la matrice polymérique, un dispersant tel que du silane pour faciliter la dispersion des additifs et une charge nanométrique de type silice pour adapter les paramètres de viscosité du mélange, etc. peuvent être ajoutés.

[0013] Le procédé consiste à mélanger le ou les polymères destinés à former la matrice polymérique avec préférentiellement un dispersant. Ce premier mélange est réalisé avec les pigments photoluminescents éventuellement préalablement encapsulés. Ensuite, la silice poreuse est ajoutée à ce deuxième mélange avec également l'ajout éventuel du système de colorants et des additifs. Les mélanges peuvent être réalisés soit partant de résines liquides avec un mélangeur type speed-mixer ou avec un mélangeur à pales. Le façonnage du mélange obtenu peut ensuite être réalisé par extrusion. Les mélanges peuvent également être réalisés dans une extrudeuse bi-vis ou dans un mélangeur haute vitesse pour la fabrication de mélange thermoplastique et la transformation en granulés, réutilisables pour le moulage par injection.

[0014] Des essais ont été réalisés en ajoutant entre 0,09% et 0,2% en poids, par rapport au poids total du matériau photoluminescent, de silice poreuse à une résine bi-composant époxy avec un durcisseur amide. Un taux de charge de 50% de pigments photoluminescents formés de l'aluminate de strontium dopés Europium, Dysprosium, par rapport au poids total du matériau photoluminescent a été ajouté.

[0015] Le façonnage de la matière a été réalisé par moulage par coulée de ce mélange. L'homme de métier pourra transposer facilement cette formule vers d'autres classes de matériaux polymères qui pourront être moulés par injection ou extrudés. Cette formule est également facilement transférable à des dispersions de polymères dans des solvants afin d'être appliquée par sérigraphie, tampographie, sprayage, etc.

[0016] Les propriétés de luminescence ont été mesurées selon la norme ISO 17514-2003 et une amélioration de 5% à 7% a été observée comparée à une même composition sans ajout de silice poreuse.

Revendications

1. Matériau photoluminescent comportant en poids une matrice polymérique dans un pourcentage compris entre 19,99% et 54,99%, un composé photoluminescent dans un pourcentage compris entre

- 45% et 80%, de la silice poreuse dans un pourcentage compris entre 0,01% et 1% et optionnellement un système de colorants et des additifs avec un pourcentage total pour le système de colorants et les additifs compris entre 0% et 15%. 5
2. Matériau photoluminescent selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la matrice polymérique est présente dans un pourcentage compris entre 29,93% et 49,93%, le composé photoluminescent dans un pourcentage compris entre 50% et 70%, et la silice poreuse dans un pourcentage compris entre 0,07% et 0,3%. 10
3. Matériau photoluminescent selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la matrice polymérique est présente dans un pourcentage compris entre 29,91% et 49,91%, le composé photoluminescent dans un pourcentage compris entre 50% et 70%, et la silice poreuse dans un pourcentage compris entre 0,09% et 0,2%. 15 20
4. Matériau photoluminescent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la silice poreuse est issue de squelettes de diatomées. 25
5. Matériau photoluminescent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le composé photoluminescent comporte un pigment qui est un dérivé d'aluminate alcalino-terreux dopé aux terres rares. 30
6. Matériau photoluminescent selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** le pigment est un dérivé d'aluminate alcalino-terreux dopé Europium, Dysprosium de formule $Sr(x)Al(y)O(z) : Eu^{2+}, Dy^{3+}$. 35
7. Matériau photoluminescent selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** le pigment est du $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}, Dy^{3+}$ et/ou du $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}, Dy^{3+}$. 40
8. Matériau photoluminescent selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce que** le composé photoluminescent est constitué dudit pigment encapsulé dans une coque transparente organique ou minérale. 45
9. Matériau photoluminescent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la matrice polymérique comporte une ou plusieurs des résines de la famille des acryliques, de la famille des polyamides, de la famille des polyoléfines, de la famille des époxydes, de la famille des polyuréthanes, de la famille des élastomères fluorés et des silicones. 50 55
10. Matériau photoluminescent selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la coque transparente organique comporte une ou plusieurs des résines de la famille des acryliques, de la famille des polyamides, de la famille des polyoléfines, de la famille des époxydes, de la famille des polyuréthanes, de la famille des élastomères fluorés et des silicones et **en ce que** la coque transparente minérale comporte de la silice.
11. Matériau photoluminescent selon l'une des revendications 5 à 10, **caractérisé en ce que** le composé photoluminescent comporte des pigments de différentes granulométries.
12. Matériau photoluminescent selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** les pigments présentent au moins une première plage granulométrique centrée sur un diamètre D1 compris entre 500 nm et 10 μm et une deuxième plage granulométrique centrée sur un diamètre D2 compris entre 10 μm et 500 μm .
13. Article réalisé dans ou revêtu avec ledit matériau photoluminescent selon l'une des revendications précédentes.
14. Article selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'il s'agit d'un composant horloger**.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 23 21 9372

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 2021/284903 A1 (MASUI KENTARO [JP] ET AL) 16 septembre 2021 (2021-09-16)	1-3,5-14	INV.
A	* alinéa [0223]; exemples 1,2 *	4	C09K11/02 C09K11/77 C08K3/36 C08L63/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C09K C08K C09J C08L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		31 mai 2024	Pöttsch, Robert
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 23 21 9372

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de
recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

31 - 05 - 2024

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2021284903 A1	16 - 09 - 2021	CN 109690367 A	26 - 04 - 2019
		EP 3511611 A1	17 - 07 - 2019
		JP 6410903 B2	24 - 10 - 2018
		JP 2018044158 A	22 - 03 - 2018
		KR 20190041020 A	19 - 04 - 2019
		TW 201819488 A	01 - 06 - 2018
		US 2021284903 A1	16 - 09 - 2021
		WO 2018047758 A1	15 - 03 - 2018

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82